



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012107814/02, 02.03.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
02.03.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 02.03.2012

(45) Опубликовано: 27.05.2013 Бюл. № 15

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **НАБОЙЧЕНКО С.С. и др. Мышьяк в цветной металлургии. - Екатеринбург: УрО РАН, 2004, с.223. RU 2009229 C1, 15.03.1994. JP 2007297240 A, 15.11.2007. FR 2548654 A1, 11.01.1985. JP 2007297243 A, 15.11.2007. CN 101144125 A, 19.03.2008.**

Адрес для переписки:

129515, Москва, ул. Академика Королева, 13,
а/я 51, ФГУП "Гипроцветмет", пат.пов. Г.К.
Малышевой

(72) Автор(ы):

**Передерий Олег Григорьевич (RU),
Кляйн Станислав Эдуардович (RU),
Потылицын Виталий Алексеевич (RU),
Воронов Владимир Викторович (RU),
Воронов Андрей Владимирович (RU),
Селиванов Евгений Николаевич (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное унитарное предприятие "Государственный научно-исследовательский, проектный и конструкторский институт горного дела и металлургии цветных металлов" ФГУП "Гипроцветмет" (RU)

(54) СПОСОБ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ МЫШЬЯКСОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФИДНЫХ КЕКОВ

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано в цветной металлургии и в химической промышленности. Способ обезвреживания мышьяксодержащих сульфидных кеков цветной металлургии включает плавку исходного материала с получением стекловидного трисульфида мышьяка. Обезвреживанию подвергают мышьяксодержащий сульфидный кек с влажностью не более 0,5%. Плавку ведут в предварительно сформированной из жидкого отвального шлака оболочке защитной капсулы при температуре 350-400°C с использованием

тепла отвального шлака. Далее на поверхности полученного расплава кека формируют буферный слой из теплоизолирующего материала. Затем проводят герметизацию защитной капсулы путем заливки на поверхность буферного слоя жидкого отвального шлака и его затвердевания. В качестве теплоизолирующего материала используют дробленый шлак и/или кварцевый песок и/или отсев производства щебенки. Техническим результатом является повышение эффективности и экономичности процесса. 1 з.п. ф-лы, 1 табл., 1 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C22B 30/04 (2006.01)**C22B 7/00** (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2012107814/02, 02.03.2012**(24) Effective date for property rights:
02.03.2012

Priority:

(22) Date of filing: **02.03.2012**(45) Date of publication: **27.05.2013 Bull. 15**

Mail address:

**129515, Moskva, ul. Akademika Koroleva, 13, a/ja
51, FGUP "Giprotsvetmet", pat.pov. G.K.
Malyshevoj**

(72) Inventor(s):

**Perederij Oleg Grigor'evich (RU),
Kljajn Stanislav Ehduardovich (RU),
Potylitsyn Vitalij Alekseevich (RU),
Voronov Vladimir Viktorovich (RU),
Voronov Andrej Vladimirovich (RU),
Selivanov Evgenij Nikolaevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe unitarnoe
predpriyatje "Gosudarstvennyj nauchno-
issledovatel'skij, proektnyj i konstruktorskij
institut gornogo dela i metallurgii tsvetnykh
metallov" FGUP "Giprotsvetmet" (RU)**

(54) METHOD OF NEUTRALISING ARSENIC-CONTAINING SULFIDE CAKES

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: proposed method comprises smelting initial material to produce vitreous arsenic trisulfide. Arsenic-bearing sulfide cake is subjected to neutralisation given its moisture content does not exceed 0.5%. Smelting is performed in protective capsule preformed from liquid dump slag at 350-400°C using the heat of said dump slag. Then, buffer

layer of heat-insulation material is formed on the surface of obtained cake melt. Now, said protective capsule is sealed by coating its surface with buffer layer of liquid dump slag to be hardened thereafter. Aforesaid heat-insulation layer represents crushed slag and/or quartz sand and/or undersized crushed stone.

EFFECT: higher efficiency.

2 cl, 1 tbl, 1 ex

RU 2 483 129 C1

RU 2 483 129 C1

Изобретение относится к технике обезвреживания мышьяксодержащих сульфидных кеков, образующихся в производстве таких цветных металлов как медь, цинк, олово, никель, и может быть использовано в металлургической промышленности, преимущественно в цветной металлургии, а также в химической промышленности.

Мышьяк является распространенной примесью в рудах и концентратах цветных, редких и благородных металлов и играет специфическую роль в процессах их переработки. Во-первых, он осложняет протекание технологических процессов и ухудшает качество товарной продукции. Во-вторых, мышьяк относится к числу немногих элементов, на который имеется весьма ограниченный спрос. Отсутствие широкого спроса приводит к складированию и накоплению на открытых площадках предприятий различного рода мышьяксодержащих отходов, загрязняющих окружающую среду.

Образующиеся в производстве цветных металлов мышьяксодержащие сульфидные осадки (кеки) содержат значительные количества высокотоксичного трисульфида мышьяка, а также примесей сульфидов и оксидов металлов (три- и пентаоксидов мышьяка, оксидов меди, ртути, кадмия, три- и пентаоксидов сурьмы) и элементной серы.

В связи с вышеизложенным, в металлургическом, а нередко, и в химическом производствах существует проблема обезвреживания твердых мышьяксодержащих сульфидных кеков - отходов первого-второго класса опасности. Только после их обезвреживания и получения отходов четвертого или пятого класса опасности они могут быть размещены на открытых площадках как соединения инертные по отношению к окружающей природной среде.

Характеристиками устойчивости сульфидных соединений в природной среде являются их растворимость в воде и окисляемость на воздухе.

Как известно, окислению наиболее подвержены порошкообразные сульфиды. Практически не подвергаются окислению сульфиды, представленные в виде компактных монолитных блоков. Стекловидные сульфиды мышьяка являются наименее токсичными его соединениями, они не растворимы в воде и не растворяются даже в концентрированной соляной кислоте.

Известен способ перевода мышьяксодержащих соединений в труднорастворимые устойчивые в воде формы растворением в расплавленных отвальных шлаках. Шихтовую смесь из гранулированного шлака состава, масс. %: мышьяка - 0,6; оксида кальция - $8,7 \div 11,5$; оксида железа - 32,3; кварца - $(25,4 \div 28,6)$; цинка - $(3,6 \div 5,3)$; меди - $(1,1 \div 2,3)$ и арсената кальция состава, масс. %: мышьяка - $3,7 \div 18$; оксида кальция - $(40 \div 57,6)$; кварца - 1,0; цинка - $(0,1 \div 0,2)$ в соотношении арсенат кальция: шлак = 1: $(2 \div 30)$ подают в отражательную печь и выдерживают от 30 до 60 минут при температуре $(1300 \div 1400)^\circ\text{C}$. В результате получают сплавы с содержанием $1,5 \div 3,6\%$ мышьяка. При длительной выдержке сплавов в воде установлена минимальная вымываемость мышьяка - менее 0,02% от общего содержания (Турбина З.И., Козьмин Ю.Л., Копылов Я.Я., Получение нетоксичных мышьяксодержащих соединений сплавлением арсената кальция со шлаками, Цветные металлы, 1976, №2, с.33).

К числу существенных недостатков известного способа следует отнести его крайне низкую экономичность, обусловленную следующими обстоятельствами:

- для осуществления процесса необходима отражательная печь - металлургический агрегат, требующий больших капитальных затрат, и, при этом, не выпускающий товарной продукции, то есть не дающий прибыли и не окупающий себя (затратная технология); к тому же на поддержание в отражательной печи температуры

(1300÷1400)°С требуется большой расход топлива;

- некоторая часть (до 40%) мышьяка возгоняется и улетучивается с газовой фазой из-за очень высокой температуры внутри отражательной печи. Следовательно, необходимо организовывать очистку от мышьяка и диоксида серы большого объема газов отражательной печи.

Наиболее близким аналогом к заявленному изобретению является способ обезвреживания мышьяксодержащих продуктов, включающий плавку исходного материала с получением стекловидного трисульфида мышьяка (Набойченко С.С., Мамяченков С.В., Карелов С.В., Мышьяк в цветной металлургии / Под ред. С.С.Набойченко - Екатеринбург: УрО РАН, 2004, с.223).

В известном способе для повышения устойчивости сульфидных мышьяксодержащих возгонов и кеков от окисления в связи с развитой поверхностью производят плавление осажденного сульфида мышьяка в присутствии 5-50% добавки серы; в результате получают водонерастворимую форму сульфида, а объем продукта уменьшается в 19 раз по сравнению с объемом исходного сульфида.

К числу существенных недостатков известного способа следует отнести низкую эффективность и низкую экономичность процесса обезвреживания.

Как показали эксперименты, проведенные в условиях известного способа, при плавлении из-за высокой летучести трисульфида мышьяка в плавильной печи последний возгоняется и в виде паров поступает в атмосферу, что крайне отрицательно сказывается на экологичности способа в целом и требует строительства дорогостоящих газоочистных сооружений.

Кроме того, полученные слитки стекловидного трисульфида мышьяка при хранении не обеспечивают достаточной степени обезвреживания, так как при воздействии щелочесодержащих веществ будет происходить растворение трисульфида мышьяка. Следует особо отметить, что низкая температура возгорания и автотермический процесс горения, сопровождающийся выделением чрезвычайно опасных и высокотоксичных соединений трисульфида мышьяка, триоксида мышьяка, и диоксида серы, не позволяет размещать и хранить полученные слитки без соблюдения специальных противопожарных мер.

Низкая экономичность известного способа вызвана также следующим:

- для осуществления процесса необходимо использовать плавильный агрегат (печь), требующий значительных капитальных и эксплуатационных затрат;

- для осуществления процесса необходимо добавлять элементную серу в значительном количестве;

- на поддержание температурного режима плавления требуется значительный расход энергоносителей (электроэнергия, природный газ, нефтепродукты и др.).

Заявляемое изобретение направлено на повышение эффективности и экономичности процесса обезвреживания мышьяксодержащих сульфидных кеков цветной металлургии.

Отмеченный выше технический результат достигают созданием способа обезвреживания мышьяксодержащих сульфидных кеков цветной металлургии, включающий плавку исходного материала с получением стекловидного трисульфида мышьяка, в котором согласно изобретению плавке подвергают мышьяксодержащий сульфидный кек с влажностью не более 0,5%, процесс ведут в предварительно сформированной из жидкого отвального шлака оболочке защитной капсулы при температуре (350-400)°С с использованием тепла отвального шлака, на поверхности полученного расплава формируют буферный слой из теплоизолирующего материала,

после чего проводят герметизацию защитной капсулы путем заливки на поверхность буферного слоя жидкого отвального шлака. Кроме того, в качестве теплоизолирующего материала используют дробленый шлак и/или кварцевый песок и/или отсев производства щебенки.

5 Сущность заявляемого изобретения состоит в следующем.

В результате проведенных исследований была разработана простая и эффективная технология обезвреживания мышьяксодержащих сульфидных кеков цветной металлургии, предусматривающая использование тепла жидкого отвального шлака для плавления кеков, исключаяющая возгонку трисульфида мышьяка и обеспечивающая получение конечного продукта в виде герметичной капсулы с заключенным внутри нее слитком трисульфида мышьяка для изоляции плавленого стекловидного трисульфида мышьяка от воздействия атмосферного воздуха и осадков, а также высоких температур, вызывающих его возгорание.

15 Как показали исследования, формирование защитной капсулы из жидкого отвального шлака с последующим проведением в ней плавки мышьяксодержащего сульфидного кека позволяет эффективно использовать тепло отвального шлака в качестве источника тепла для осуществления процесса плавления и протекания реакций сульфидирования оксидов металлов, что обеспечивает высокую экономичность разработанного способа.

Заявляемый температурный режим плавки $/(350-400)^{\circ}\text{C}/$ был определен экспериментально, исходя из достижения оптимальных условий сульфидирования присутствующих в кеке хорошо растворимых, высокотоксичных оксидов - три- и пентаоксидов мышьяка, оксида меди, оксида цинка, оксида ртути, оксида кадмия, которые в процессе плавления взаимодействуют с имеющейся в кеке элементной серой и образуют малорастворимые сульфиды металлов. Сульфидирование указанных оксидов и сульфатов металлов обеспечивает их перевод из легкоподвижной (растворимой в воде), высокотоксичной формы в малорастворимую и малотоксичную форму, связывают элементную серу в нелетучие сульфиды металлов и понижают ее летучесть.

Установлено, что при проведении процесса плавки при температурах ниже 350°C не происходит плавления всей массы загруженного кека. В результате непроплавленный трисульфид мышьяка при механическом воздействии и разрушении капсулы будет взаимодействовать с атмосферным кислородом и водой с образованием высокотоксичных соединений.

40 Эксперименты также показали, что проведение указанной операции при температурах, превышающих 400°C , приводит к улетучиванию мышьяка в виде его трисульфида в атмосферу, в результате чего концентрация паров трисульфида мышьяка значительно превышает предельно допустимую концентрацию на рабочем месте.

45 В ходе проведенных исследований было установлено, что плавке целесообразно подвергать мышьяксодержащий сульфидный кек, имеющий влажность не более 0,5%. Эксперименты подтвердили, что при превышении заявляемой величины отмечается выделение сероводорода, что негативно отражается на экологичности и экономичности процесса в целом.

50 Экспериментально установлено, что создание буферного слоя из теплоизолирующего материала на поверхности полученного расплава, предотвращает перегрев поверхности стекловидного трисульфида мышьяка и возгонку трисульфида мышьяка при последующей заливке жидкого шлака для

герметизации капсулы. Отмеченное выше существенно повышает эффективность заявляемого способа.

Как показали исследования, в качестве теплоизолирующего материала целесообразно использовать дробленый шлак и/или кварцевый песок и/или отсев производства щебенки. Эксперименты подтвердили, что при нанесении на поверхность расплавленного кека они не будут тонуть, а находиться на поверхности расплава, образуя буферный слой.

Заливка на поверхность буферного слоя жидкого отвального шлака изолирует плавленный стекловидный трисульфид мышьяка от воздействия атмосферного воздуха и осадков, а также высоких температур, вызывающих возгорание трисульфида мышьяка и позволяет получить конечный продукт в виде герметичной капсулы с заключенным внутри нее слитком трисульфида мышьяка, обеспечивая тем самым высокую эффективность и экологичность разработанного способа.

Размеры защитной капсулы и, соответственно, количество жидкого шлака, необходимого для ее изготовления, и некоторые другие параметры определяются экспериментально и расчетным путем, исходя из условий достижения оптимальных результатов процессов плавления и сульфидирования, что составляет предмет «ноу-хау» для заявленного изобретения.

Ниже приведен пример, подтверждающий возможность осуществления заявляемого изобретения с получением указанного выше технического результата.

Пример

Переработке подвергают мышьяксодержащий сульфидный кек состава, масс. %: трисульфид мышьяка ~ 64; сульфид меди ~ 1,0-2,0; сульфид кадмия ~ 0,6-1,0; сульфид ртути ~ 1,2; трисульфид сурьмы ~ 1,2; элементная сера ~ 6-30, содержащий также примеси триоксид мышьяка, пентаоксид мышьяка, триоксид сурьмы, оксид кадмия, оксид меди в количестве 3500 кг. Влажность исходного кека находилась в пределах 55-60%.

Для формирования оболочки защитной капсулы был использован шлаковый ковш, с размерами, мм: высота - 1940, толщина стенки - 70, внутренний диаметр верхнего основания - 1700, внутренний диаметр нижнего основания - 810; масса ковша - 6,82 т; материал - сталь 3.

На дно шлакового ковша заливают жидкий отвальный шлак высотой слоя 0,2 м. После охлаждения шлака до температуры 30-40°C на застывший шлак внутрь ковша устанавливают металлическую коническую форму меньшего диаметра, обеспечивающую формирование защитной капсулы требуемых размеров при последующей заливке жидкого шлака в пространство между внутренней стенкой ковша и наружной стенкой формы.

Размеры защитной капсулы и, соответственно, количество жидкого шлака, необходимого для ее изготовления, а также температура шлаковой капсулы, при которой необходимо осуществить загрузку перерабатываемого кека, были определены расчетным путем, исходя из условия проведения плавки в заявленных температурных режимах, обеспечивающих достижение оптимальных результатов процесса переработки мышьяксодержащего сульфидного кека.

Рассчитанные таким образом требуемые размеры шлаковой защитной капсулы составили, мм: толщина стенки - 150, внутренний диаметр верхнего основания - 1400, внутренний диаметр нижнего основания - 500, высота - 1500; масса заливаемого шлака составила 5,0 т; температура шлаковой капсулы, при которой целесообразно осуществлять загрузку перерабатываемого кека, составила ~ 450°C.

Для формирования оболочки защитной капсулы жидкий отвальный шлак с температурой ~ 1200°C заливают в пространство между внутренней стенкой ковша и наружной стенкой формы. После затвердения шлаковой оболочки металлическую форму извлекают из ковша.

Исходный кек предварительно подсушивают в стандартной сушилке, обеспечивающей поддержание температуры сушки (110-120)°C. Температура сушки не должна превышать 120°C, так как при более высоких температурах начинается гидролиз элементарной серы, который протекает с образованием сероводорода.

Продолжительность сушки составила ~ 1,5 часа, при этом влажность кека снизилась с 55-60% до ~0,5%.

Подсушенный кек загружают внутрь горячей шлаковой капсулы при температуре ~450°C, обеспечивая тем самым проведение процесса плавки при температуре (370-390)°C. После охлаждения полученного расплава до температуры (150-200)°C на его поверхность насыпают буферный слой из дробленого шлака высотой 150-200 мм, после чего на поверхность буферного слоя заливают слой жидкого отвального шлака высотой ~150 мм.

После того как шлак затвердеет, шлаковую капсулу со стекловидным слитком внутри извлекают из шлакового ковша.

С целью проверки растворимости полученных образцов были проведены испытания на вымываемость мышьяка водой. Результаты испытаний приведены в Таблице. Как видно из представленных данных, плавленные капсулированные шлаком образцы в течение всего времени испытаний показали полное отсутствие ионов мышьяка в воде.

Таким образом, заявляемое изобретение успешно решает задачу создания простой и эффективной технологии обезвреживания мышьяксодержащих сульфидных кеков цветной металлургии, обеспечивающей снижение экономических затрат и получение устойчивых, нерастворимых в воде и негорючих отходов, соединений IV÷V классов опасности, не требующих специальных условий размещения и хранения.

Таблица						
Растворимость мышьяка в воде при различной продолжительности выдержки						
№ п/п	Вода	pH	Концентрация мышьяка в растворе, мг/дм ³ , за время, сутки			
			Коллоидный порошок As ₂ S ₃		Стекловидный слиток As ₂ S ₃ в шлаковой капсуле	
			45	350	45	350
1	Водопроводная	7,6	55,3	440,7	Не обнаружен	Не обнаружен
2	Дистиллированная	7	30,2	130,5	Не обнаружен	Не обнаружен
3	Слабощелочная	8,9	66,5	780,9	Не обнаружен	Не обнаружен
4	Слабокислая	5,5	22,7	90,6	Не обнаружен	Не обнаружен

Формула изобретения

1. Способ обезвреживания мышьяксодержащих сульфидных кеков цветной металлургии, включающий плавку исходного материала с получением стекловидного трисульфида мышьяка, отличающийся тем, что плавке подвергают мышьяксодержащий сульфидный кек с влажностью не более 0,5%, плавку ведут в предварительно сформированной из жидкого отвального шлака оболочке защитной капсулы при температуре 350-400°C с использованием тепла отвального шлака, далее на поверхности полученного расплава кека формируют буферный слой из теплоизолирующего материала, после чего проводят герметизацию защитной капсулы

путем заливки на поверхность буферного слоя жидкого отвального шлака и его затвердевания.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве теплоизолирующего материала используют дробленый шлак, и/или кварцевый песок, и/или отсев производства щебенки.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) RU (11)

2 483 129 (13) **C1**

Опубликовано на CD-ROM: MIMOSA XRBI 2013/15 XRBI201315

(12) ИЗВЕЩЕНИЯ К ПАТЕНТУ НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

ММ4А Досрочное прекращение действия патента из-за неуплаты в установленный срок пошлины за поддержание патента в силе

Дата прекращения действия патента: **03.03.2015**

Дата публикации: **27.10.2015**

RU 2 483 129 C 1

RU 2 483 129 C 1